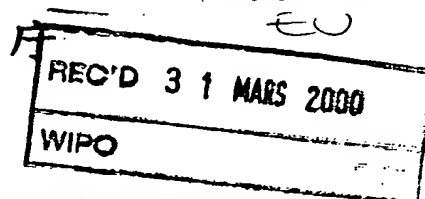


10.02.00

EU

日 本 国 特 許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

JP00/744
1999年 2月10日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第033026号

出 願 人
Applicant(s):

株式会社荏原製作所

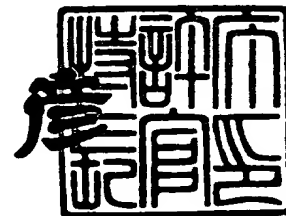
097890871

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月17日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-301614

【書類名】 特許願

【整理番号】 982225

【提出日】 平成11年 2月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C02F 1/00
B01J 19/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所
内

【氏名】 蘇 慶 泉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 丁目 2 番 1 号 株式会社荏原総
合研究所内

【氏名】 芹川ロベルト正浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 丁目 2 番 1 号 株式会社荏原総
合研究所内

【氏名】 井坂 正洋

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 丁目 2 番 1 号 株式会社荏原総
合研究所内

【氏名】 西村 達也

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【代理人】

【識別番号】 100089705

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2
0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 社本 一夫

【電話番号】 03-3270-6641

【選任した代理人】

【識別番号】 100071124

【弁理士】

【氏名又は名称】 今井 庄亮

【選任した代理人】

【識別番号】 100076691

【弁理士】

【氏名又は名称】 増井 忠弐

【選任した代理人】

【識別番号】 100075236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗田 忠彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100075270

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100109265

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

特平 1 1 - 0 3 3 0 2 6

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水熱電気分解方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水と還元性物質と導電性粒子とを含む被処理物に、100℃以上前記被処理物の臨界温度以下の温度にて、前記被処理物中の水が液相を維持する圧力の下、電気分解を行う工程を有すること特徴とする、水熱電気分解方法。

【請求項 2】 前記導電性粒子が前記被処理物中で懸濁しており、かつ、前記被処理物が強酸イオンを更に含む、請求項 1 に記載の水熱電気分解方法。

【請求項 3】 前記電気分解工程の後に、前記導電性粒子を分離する工程と、分離された導電性粒子を前記被処理物に再び添加する工程とを有する請求項 1 に記載の水熱電気分解方法。

【請求項 4】 水と還元性物質とを含む被処理物に導電性粒子を供給する供給装置と、

導電性粒子が供給された被処理物に、100℃以上前記被処理物の臨界温度以下の温度にて、前記被処理物中の水が液相を維持する圧力の下、電気分解を行うための反応室と、

を有する水熱電気分解装置。

【請求項 5】 水と還元性物質と導電性粒子とを含む被処理物に、100℃以上前記被処理物の臨界温度以下の温度にて、前記被処理物中の水が液相を維持する圧力の下、直流電流を供給する反応室と、

処理後の被処理物から導電性粒子を分離するための分離装置と、
を有することを特徴とする水熱電気分解装置。

【請求項 6】 前記分離装置が、液体サイクロンを含む請求項 5 に記載の水熱電気分解装置。

【請求項 7】 前記分離装置が、フィルタ装置を含む請求項 5 に記載の水熱電気分解装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水熱反応と電気分解とを同時に行う方法及び装置に関する。本明細書において、水熱反応と電気分解とを同時に行うことを水熱電気分解という。

【0002】

【従来の技術及び発明の解決しようとする課題】

1998年8月10日に出願された国際出願、PCT/J P 98/03544号には、水熱電気分解方法及び装置が記載されている。水熱反応と電気分解とを同時に行うことにより、有機物（合成高分子を含む）、アンモニア等の還元性物質を効果的に酸化分解することができる。また、被処理物中に酸化剤が含まれる場合、ハロゲン化物イオン等の強酸イオンが含まれる場合などには、水熱電気分解において、水素の発生を抑制することができる。国際出願、PCT/J P 98/03544号の全ての開示は、本明細書に援用される。

【0003】

水熱電気分解では、高圧が求められるため、反応容器は典型的には密閉された耐圧容器が用いられる。そこで、水熱電気分解により廃液を浄化する場合には、バッチ処理、バッチ処理を繰り返す準連続処理、又は連続処理が行われる。

【0004】

そして、水熱電気分解では直流電流を被処理物に供給するので、その電力が水熱電気分解の反応の律速となる場合があった。特に、連続処理のように、大量かつ高負荷の被処理物进行处理する場合には、大量の電力の供給が求められ、数千～数万アンペアの直流電流が必要となることもあり得る。

【0005】

しかし、反応容器内のスペースには限りがあり、電極の表面積を増加させることは必ずしも容易でない。

したがって、本発明は、実質的に電極の表面積を容易かつ安価に増加させる方法と装置の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述の課題を解決すべく検討した結果、被処理物に導電性粒子

を含有させることとし、好ましくは、被処理物に導電性粒子を懸濁させることとした。被処理物を電気分解する際に、被処理物中に導電性粒子が存在するので、導電性粒子が実質的に電極として作用することができ、実質的に電極の表面積を増加させることができる。

【0007】

即ち、本来の陰極と本来の陽極との間に、水及び導電性粒子を含む被処理物が位置している。そして、本来の陰極と本来の陽極との間に直流電圧を印可すると、電場の作用によって、個々の導電性粒子において、本来の陰極に向いた表面が陽極として作用し、一方、本来の陽極に向いた表面が陰極として作用する。従って、本来の陰極と、個々の導電性粒子の陽極として作用する表面との間に、局所的に電流が流れることになり、また、本来の陽極と導電性粒子の陰極として作用する表面との間にも局所的に電流が流れることになる。更に、例えば、二つの導電性粒子が互いに接触することなく、近傍に位置している場合において、一方の導電性粒子の陽極表面が、他方の導電性粒子の陰極表面と向かい合っているときなどには、その陽極表面とその陰極表面との間に局所的に電流が流れることになる。このように二つの導電性粒子の間に限られず、互いに離散している多数の導電性粒子の間にも、ある導電性粒子の陽極表面と、別の導電性粒子の陰極表面との間に相互に電流が流れると思われる。

【0008】

このように、被処理物中に導電性粒子が存在する場合には、被処理物中に導電性粒子が存在しない場合と比べて、本来の陽極と本来の陰極との間に流れる電流が増加し、かつ、本来の陽極と本来の陰極との間の電圧が増加することになる。従って、本来の陽極及び本来の陰極の表面積を増やさなくても、多量の電力を被処理物に供給することができ、水熱電気分解装置の処理能力並びに処理効率を大幅に向上させることができる。

【0009】

本発明の一側面では、水と還元性物質と導電性粒子とを含む被処理物に、100℃以上前記被処理物の臨界温度以下の温度にて、前記被処理物中の水が液相を維持する圧力の下、電気分解を行う工程を有すること特徴とする、水熱電気分解

方法が提供される。

【0 0 1 0】

本発明において、前記導電性粒子が前記被処理物中で懸濁しており、かつ、前記被処理物が強酸イオンを更に含むことが好ましい。また、前記電気分解工程の後に、前記導電性粒子を分離する工程と、分離された導電性粒子を前記被処理物に再び添加する工程とを有することが好ましい。

【0 0 1 1】

本発明の他の側面では、水と還元性物質とを含む被処理物に導電性粒子を供給する供給装置と、導電性粒子が供給された被処理物に、100℃以上前記被処理物の臨界温度以下の温度にて、前記被処理物中の水が液相を維持する圧力の下、電気分解を行うための反応室と、を有する水熱電気分解装置が提供される。前記反応室が、一对の電極を有することが好ましく、一方が陽極として作用し、他方が陰極として作用することが更に好ましい。

【0 0 1 2】

本発明の更に他の側面では、水と還元性物質と導電性粒子とを含む被処理物に、100℃以上前記被処理物の臨界温度以下の温度にて、前記被処理物中の水が液相を維持する圧力の下、直流電流を供給する反応室と、処理後の被処理物から導電性粒子を分離するための分離装置と、を有することを特徴とする水熱電気分解装置が提供される。前記反応室が、一对の電極を有することが好ましく、一方が陽極として作用し、他方が陰極として作用することが更に好ましい。

【0 0 1 3】

本発明において、前記分離装置が、液体サイクロンを含むことが好ましい。また、前記分離装置が、フィルタ装置を含むことが好ましい。

【0 0 1 4】

【発明の実施の形態】

本発明では、水と還元性物質と導電性粒子とを含む被処理物が用いられる。水熱電気分解により、被処理物中の還元性物質が酸化分解される。還元性物質としては、有機物、アンモニア等が挙げられる。本発明で分解できる有機物としては、アルカン、アルケン、アルキン等の脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素；アル

コール；アルデヒド；ケトン；アミン；酢酸等のカルボン酸；エステル、アミド、酸無水物等のカルボン酸誘導体；ハロゲン化炭化水素；フェノール類；スルホキサイド、メルカプトン、チオール、ポリスルホン等の含硫黄有機化合物；等が挙げられる。有機物には、ポリオレフィン、ポリエステル、エンジニアリングプラスチック等の合成高分子も含まれる。

【0015】

被処理物は、流動性があることが好ましく、懸濁液、乳化液、水溶液、スラリーの何れでもよく、懸濁液又はスラリーであることが好ましい。被処理物には、液体又は固体の還元性物質が混合していてもよい。被処理物には、非沈降性の導電性粒子が水に分散している懸濁液、液体粒子が水に分散している乳化液、液体の有機物又は無機物が溶存している水溶液、又は、これらの混合物が含まれる。例えば、被処理物は、水、液体有機物、溶解塩類とを含有する連続相と、導電性粒子、不溶性有機物等を含有する分散相とを含有してもよい。

【0016】

本発明では、被処理物中に導電性粒子が含まれる。本来の陰極と本来の陽極との間に直流電圧を印可すると、電場の作用によって、個々の導電性粒子において、本来の陰極に向いた表面が陽極として作用し、一方、本来の陽極に向いた表面が陰極として作用する。従って、本来の陰極と、個々の導電性粒子の陽極として作用する表面との間に、局所的に電流が流れることになり、また、本来の陽極と導電性粒子の陰極として作用する表面との間にも局所的に電流が流れることになる。更に、例えば、二つの導電性粒子が互いに接触することなく、近傍に位置している場合において、一方の導電性粒子の陽極表面が、他方の導電性粒子の陰極表面と向かい合っているときなどには、その陽極表面とその陰極表面との間に局所的に電流が流れることになる。このように二つの導電性粒子の間に限らず、互いに離散している多数の導電性粒子の間にも、ある導電性粒子の陽極表面と、別の導電性粒子の陰極表面との間に相互に電流が流れると思われる。従って、本来の陽極及び本来の陰極の表面積を増やさなくても、実質的に電極の表面積を増加させることができる。

【0017】

導電性粒子は、被処理物に懸濁されることが好ましい。これにより、固体である導電性粒子が被処理物とともに流動することができる。また、導電性粒子が、電極の表面に付着し難くなる。

【0018】

被処理物を懸濁するためには、例えば、図2に示すように、混合室23で、攪拌機25により、被処理物を攪拌してもよい。例えば、攪拌羽25aを有する攪拌機25を用いることができる。あるいは、図2に示すように、被処理液を分散するための分散板24を用いて、被処理物の流れを乱してもよい。あるいは、液体流動床の構造を用いても良い。

【0019】

導電性粒子は、その全体が導電性物質から構成されていてもよい。また、導電性物質の表面が別個の導電性物質で被覆されている粒子でもよいし、導電性でない物質の表面が導電性物質で被覆されている粒子でもよい。また、導電性粒子の表面が腐食等により、絶縁性の酸化物等が生成していても、粒子全体として導電性であれば、導電性粒子である。

【0020】

導電性物質から構成されている粒子としては、例えば、炭素からなる粒子、金属からなる粒子、導電性酸化物からなる粒子が挙げられる。炭素からなる粒子としては、例えば、グラファイトからなる粒子が挙げられる。金属からなる粒子にはいわゆる金属粉が含まれ、例えば、鉄粉、銅粉、銀粉、ニッケル粉、コバルト粉、アルミニウム粉等が挙げられる。導電性酸化物からなる粒子としては、フェライト、酸化ルテニウムからなる粒子が挙げられる。コスト的には鉄粉、アルミニウム粉が好ましい。また、鉄粉には、鋼（ステンレス鋼を含む）、鋳鉄等を機械加工をした際に発生する屑を粉状にしたものも含まれる。

【0021】

導電性物質の表面が別個の導電性物質で被覆されている粒子としては、金属粒子の表面を異なる金属薄膜が被覆している粒子、例えば、銅粒子の表面が白金で被覆されている粒子が挙げられる。

【0022】

導電性でない物質の表面が導電性物質で被覆されている粒子としては、酸化物粉体の表面に金属薄膜を被覆している粒子が挙げられる。例えば、酸化アルミニウム粒子の表面が銅でコーティングされている粒子である。

【0023】

導電性又は導電性でない酸化物粉体の表面が導電性酸化物で被覆している粒子もある。例えば、酸化ジルコニウム粒子の表面が酸化イリジウムで被覆されている粒子、二酸化ケイ素粒子の表面が酸化ルテニウムで被覆されている粒子が挙げられる。

【0024】

更に、合成高分子ポリマーの表面に金属又は導電性酸化物が被覆されている場合も挙げられる。例えば、ポリエチレングリコールからなるポリマーの表面が酸化ルテニウムで被覆されている粒子である。

【0025】

被覆の方法としては、金属薄膜の場合には、電気メッキ、無電解メッキ、スパッタリング、物理蒸着、化学蒸着等が挙げられる。導電性酸化物薄膜の場合には、焼成、スパッタリング、物理蒸着、化学蒸着等が挙げられる。

【0026】

これらの導電性粒子には、ハロゲン化物イオン等の強酸イオンの存在下、高温、高圧で電流が流れることになる。導電性粒子は、このような条件で、溶解、腐食するものを使い捨てにしてもよいし、化学的に安定であるものを再利用してもよい。使い捨てにする場合には、コスト的には鉄粉、アルミニウム粉などが好ましい。再利用する場合には、耐食性に優れており、導電性粒子に電流が流れた場合であっても、不溶性を示すことが好ましい。

【0027】

再利用する場合では、導電性粒子が導電性物質から構成されている場合の導電性物質、又は、導電性粒子の表面が導電性物質で被覆されている場合の導電性物質が、ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、銅、ニッケル、錫若しくはこれらの酸化物又はフェライトを有することが好ましい。

【0028】

ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、銅、ニッケル、錫は、金属元素そのものであってもよいし、酸化物であってもよい。また、これらの金属の合金も好適に用いられる。合金としては、例えば、白金-イリジウム、ルテニウム-錫、ルテニウム-チタンなどが挙げられる。実施態様によっては、特に、パラジウム、ルテニウム、白金とイリジウムとの合金を主成分とするものが好ましい。

【0029】

導電性粒子の形状には制限がなく、球形状、棒形状、円盤形状、T字形状、ドーナツ形状、筒形状、ファイバー等であってもよい。また、中空の粒子であってもよい。

【0030】

導電性粒子の寸法は、陽極と陰極との間隔よりも短いことが好ましい。導電性粒子の平均寸法(size)は、1 cm以下が好ましく、5 mm以下が更に好ましく、1 mm以下が更に好ましく、0.5 mm以下が更に好ましい。例えば、導電性粒子が球形状の場合には、その寸法は、その直径を意味する。導電性粒子が棒形状、筒形状の場合には、その寸法は、その長さを意味する。導電性粒子の寸法は、均一であってもよいし、大きなばらつきがあってもよい。

【0031】

導電性粒子が棒形状、筒形状の場合には、棒又は筒の直径に対する長さ、即ち、直径を1としたときのその長さは、0.1~1000であることが好ましく、0.5~100であることが更に好ましい。

【0032】

被処理物中には、0.01重量%以上の導電性粒子が含有することが好ましく、0.1重量%以上の導電性粒子が含有することが更に好ましい。導電性粒子が0.01重量%という微量、被処理物中に存在する場合であっても、本来の電極の間に流れる電流を増加することができ、また、その間の電圧を増加することができる。

【0033】

被処理物中には、30重量%以下の導電性粒子を含有することが好ましく、1

0 重量%以下の導電性粒子を含有することが更に好ましく、1 0 重量%以下の導電性粒子を含有することが更に好ましい。導電性粒子の含有量が3 0 重量%より多い場合には、被処理物の流動性に悪影響を与え、また、電極間でショートする確率が顕著に高くなる。

【0 0 3 4】

被処理物中の導電性粒子の含有量は、反応室に被処理物を供給する供給ラインでの含有量である。反応室の内部では、導電性粒子は必ずしも均一に分布してないので、その含有量を正確に求めることが困難だからである。例えば、反応室が筒形状を有していて、被処理物を下部から上部に移送させる場合には、反応室の下部では、導電性粒子の濃度が高くなる傾向にある。

【0 0 3 5】

被処理物には、強酸イオンが含有していることが好ましい。強酸イオンが電気化学的触媒作用を示すからである。強酸イオンは、無機強酸イオンであることが好ましく、無機強酸イオンとしては、例えば、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン (SO_4^{2-})、硝酸イオン (NO_3^-)、リン酸イオン (PO_4^{3-}) が挙げられる。

【0 0 3 6】

強酸イオンとしては、特にハロゲン化物イオンが好ましく、ハロゲン化物イオンとしては、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-)、又は、これらの任意の組み合わせが挙げられ、塩化物イオン又は臭化物イオンが特に好ましい。ハロゲン化物イオンを生成する塩が被処理物に溶解していてもよい。また、塩化水素 (HCl)、臭化水素 (HBr)、ヨウ化水素 (HI) 等の酸が被処理物に含まれていてもよい。被処理物にポリ塩化ビニルが含まれているときには、水熱反応が進行するにつれて、塩化物イオンが水相に移動し、塩化物イオンが含まれるようになる。

【0 0 3 7】

被処理物に酸化剤を添加することが好ましい。酸化剤としては、酸素ガス、オゾンガス、過酸化水素、次亜ハロゲン酸が好ましく、酸素ガスが更に好ましい。酸素ガスとしては、酸素ガスを含有する気体を用いてもよく、例えば、空気が好適に用いられる。例えば、圧縮空気を反応室に導入してもよい。

【0038】

本発明では、100℃以上水媒体の臨界温度以下の温度において、被処理物が液相を維持する圧力の下、水熱反応が行われる。100℃より低い温度では、水熱反応の速度が低下し、反応時間が長くなるので好ましくない。一方、臨界温度より高い温度では、水媒体の物性が顕著に変化するので、本発明の知見が当然に適用できない。超臨界では、電解質の溶解度は著しく減少し、電気伝導度が低下する。

【0039】

以下、本発明の好ましい一実施形態について、図1を参照しつつ詳細に説明する。

図1では、反応容器50に、被処理物を供給するための被処理物ライン60が接続する。被処理物ライン60は、供給タンク61、高圧ポンプ66、熱交換器70、及び、加熱装置74を有することが好ましく、被処理物はこの順序に移動することができる。

【0040】

供給タンク61に導電性粒子を供給する供給装置130が設けられている。供給装置130は、導電性粒子138を保持するホッパ132と、導電性粒子138を定量的に供給タンク61に供給するスクリューフイダー134とを含む。スクリューフイダー134にはモータ136が連結されている。モータ136の回転に伴って、スクリューフイダー134のスクリュースクリューが回転し、一定量の導電性粒子138を供給タンク61に導入することができる。ホッパ132には、原料の導電性粒子を添加してもよいし、フィルター装置110により分離された導電性粒子112を添加してもよい。

【0041】

供給タンク61は被処理物を保持することができる。供給タンク61には、還元性物質を含む排水を導入する排水ライン62及び供給タンク61に塩化物イオン(C1-)等のハロゲン化物イオン源を供給するハロゲン化物ライン63が接続している。このハロゲン化物イオン源としては海水を用いてもよい。ハロゲン化物ライン63は、塩化物イオン等のハロゲン化物イオンを供給タンク61に供

給して、供給タンク 61 に保持されている被処理物のハロゲン化物イオン濃度を調整することができる。供給タンク 61 には、攪拌装置 61a が設けられており、被処理物を均一に攪拌することができる。

【0042】

供給タンク 61 は、ライン 64 を介して、高圧ポンプ 66 に接続し、被処理物を移送させることができる。ライン 64 には水道水を供給するための水道水ライン 68 が接続していることが好ましい。水熱電気分解装置を始動させる場合又は停止させる場合には、還元性物質が実質的に含まれていない水道水を一時的に流すことができるからである。

【0043】

高圧ポンプ 66 は、被処理物を水熱反応で求められる圧力にまで加圧し、この圧力により被処理物を熱交換器 70、加熱装置 74 を介して、反応容器 50 に送り込む。

【0044】

被処理物ライン 60 は、熱交換器 70 を有することが好ましい。熱交換器 70 は被処理物ライン 60 及び排出ライン 100 に接続する。熱交換器 70 は、被処理物ライン 60 を流れる被処理物と排出ライン 100 を流れる処理液との間の熱交換を行う。高圧ポンプ 66 で加圧された被処理物は、室温であることが多い。一方、反応容器 50 から排出される処理液 52 は水熱反応を経て、高温に保たれている。そこで、熱交換器 70 により、被処理物ライン 60 を流れる被処理物を加熱する一方、排出ライン 100 を流れる処理液を冷却する。なお、熱交換器が設けられていない場合であっても、熱効率が低下するのに留まる。

【0045】

被処理物ライン 60 は、熱交換器 70 で加温された被処理物を更に加熱するための加熱装置 74 を有することが好ましい。反応容器 50 の外側から反応容器 50 の内部の被処理物 52 を加熱する場合において、反応容器 50 の直径が大きいときには特に熱伝導効率が悪くなるからである。加熱装置 74 は、例えば、水熱反応で求められる温度にまで被処理物を加熱する。なお、被処理物の加熱は、還元性物質の酸化反応による発熱及び電気分解による発熱することも考慮して温度

を設定する。また、反応容器 50 の外側を加熱するための加熱装置を別個に設けてもよい。

【0046】

被処理物ライン 60 と別個に、酸化剤ライン 80 を設けることが好ましい。酸化剤としては、酸素ガスを含有する気体、例えば、空気を用いることができる。空気は、流路 81 よりコンプレッサ 82 に導入され、例えば、1 MPa から 25 MPa にまで加圧されることが好ましい。この圧縮空気はライン 83 を介してアキュムレーター 84 に導入される。これにより、コンプレッサーに起因する圧縮空気の脈動を防止することができる。

【0047】

アキュムレーター 84 の下流には、圧縮空気の量、即ち、酸化剤の量を調整するために弁 85 が設けられている。そして、圧縮空気は、熱交換器 87 で予熱され、ライン 88 を介して反応容器 50 に導入される。熱交換器 87 は圧縮空気を加熱する一方、処理液を冷却する。

【0048】

あるいは、酸素ガスが溶解した水等の液体を反応容器 50 に導入してもよい。酸素ガス（空気として添加する場合を含む。）のようなガス形態の酸化剤は、温度が低いほど、又は、圧力が高いほど、水への溶解度が高い。従って、高圧下において、室温の水にガス形態の酸化剤を溶解させ、次いで、この冷水を予熱し、そして、反応容器に供給してもよい。あるいは、過酸化水素水、次亜塩素酸又は固体の酸化剤を水に溶解させ、高圧ポンプ等により反応容器に供給しても良い。

【0049】

酸化剤ライン 80 は、反応容器 50 に直接、接続するのが好ましい。酸化剤ライン 80 を被処理物ライン 60 に接続した場合には、加熱装置 74 と反応容器 50 との間のラインが腐食され易くなるからである。一方、酸化剤が反応容器 50 に直接、導入される場合において、反応容器 50 の内壁が電気分解の陰極として作用するときには、反応容器 50 の内壁の腐食を防止することができる。

【0050】

反応容器 50 は、軸方向に長い筒形状を有することが好ましく、円筒形状を有

することが好ましい。反応容器 5 0 の内部には、電気分解をするための一対の電極が設けられている。反応容器 5 0 が金属製の内壁 5 0 s を有し、この内壁が、陰極として作用することができる。例えば、反応器 5 0 の壁部全体が金属製であってもよい。反応容器 5 0 の内部には、棒形状の陽極 9 2 を有する。陽極 9 2 の外側面も円筒形状を有し、陽極 9 2 の中心軸が反応器 5 0 の中心軸と実質的に一致することが好ましい。陽極 9 2 は、メッシュ又は網を円筒形状に形成したものでもよいし、板を円筒形状に形成したものでもよい。なお、反応容器の他の実施態様は後述する。

【 0 0 5 1 】

直流電源 9 4 の正極端子 9 6 及び負極端子 9 7 は、それぞれ、ライン 9 8、9 9 を介して、陽極 9 2 及び陰極 5 0 s に接続される。陽極に通電するためのライン 9 8 は、反応器 5 0 の上部 5 1 b を貫き、ライン 9 8 は、反応器 5 0 と絶縁部材 5 6 により絶縁されている。反応器 5 0 が金属製の場合には、ライン 9 9 は反応器 5 0 に直接、接続されていればよい。

【 0 0 5 2 】

反応容器 5 0 は、図示されていない加熱装置で加熱されてもよい。加熱装置は、例えば、電気ヒーターであってもよい。また、バーナー等で反応容器の外側を直接、加熱してもよい。

【 0 0 5 3 】

図 1 では、反応容器に、導電性粒子を回収する回収ライン 1 2 0 が接続している。回収ライン 1 2 0 は、被処理物から導電性粒子を分離する分離装置 1 2 2 を含む。これにより、導電性粒子を系外に排出することなく、再利用することができる。

【 0 0 5 4 】

即ち、反応容器 5 0 の上部に、ライン 1 2 1 を介して、処理液から固体粒子を分離するための分離装置 1 2 2 が接続している。分離装置 1 2 2 としては、例えば、遠心力で導電性粒子を分離する液体サイクロンを用いることができる。液体サイクロンでは、導電性粒子は、その底部に沈殿する。分離装置 1 2 2 では、処理液中の導電性粒子の全てを分離する必要は必ずしもない。分離装置 1 2 2 が導

電性粒子のほとんどを除去し、残りをフィルター装置 110 で除去してもよい。

【0055】

分離装置 122 はライン 124 を介してポンプ 126 に接続していて、ポンプ 126 はライン 127 を介して反応容器 50 の底部に接続する。分離装置 122 が液体サイクロンの場合には、導電性粒子を含む濃厚なスラリーが得られる。この濃厚なスラリーをポンプ 126 により、反応容器 50 の底部に導入することができる。

【0056】

分離装置 122 には、少なくとも一部の導電性粒子が除去された処理水を排出するための排出ライン 100 が接続している。排出ライン 100 は、熱交換器 87 と、熱交換器 70 と、気液分離器 102 と、フィルター装置 110 とを有することが好ましく、反応容器 50 で水熱分解された処理水が、この順序で移送され得る。熱交換器 87 及び熱交換器 70 については上述の通りである。

【0057】

排出ライン 100 に、気液分離器 102 が接続していることが好ましい。気液分離器 102 は、処理水中の気体と液体とを分離する。気液分離器 102 の内部では、一定のレベル 104 にまで処理水が保持されている。このレベル 104 の上部の空間と、このレベル 104 の下部の処理水との間で導圧管を設け、この導圧管に、気液界面又はスラリーレベルを定めるためのレベル検出器を設けてもよい。レベル検出機構（図示されていない）は、気体と液体との差圧でレベル 104 を測定し、処理水の排出量は、このレベル 104 が一定ないし一定の範囲になるように行ってもよい。なお、気液分離器 102 において、レベル 104 の上部と下部との各々に、圧力を電気信号に変換する圧電素子を設け、この電気信号がレベル検出器に入力されることにより、差圧を検出してもよい。

【0058】

気液分離器 102 は、気液分離器 102 の内部の被処理物のレベルを一定の範囲に定めるレベル調節機構 106 を有することが好ましい。かかるレベル調節機構は、ガスと被処理物の圧力の差を検出するためのレベル検出器、被処理物を排出するための弁、レベル検出器からの信号で弁を制御する制御器を有してもよい。

。レベル調節機構は、導圧管を有してもよいし、又は、圧電素子を有してもよい。

【 0 0 5 9 】

気液分離器 1 0 2 には、弁 1 0 7 が接続していて、弁 1 0 7 が開放した際に、気液分離器 1 0 2 の内部の処理水をフィルター装置 1 1 0 に放出することができる。レベル調節機構からの信号により、弁 1 0 7 の開閉を制御することが好ましい。

【 0 0 6 0 】

気液分離器 1 0 2 は、気液分離器の内部の圧力を一定の範囲に調節する圧力調節機構を有していてもよい。かかる圧力調節機構は、例えば、気相の圧力を検出するための圧力検出器、ガスを排出するための弁、圧力検出器からの信号で弁を制御する制御器を有してもよい。圧力調節機構は、例えば、フィルター装置 1 1 0 が円滑な分離をする圧力に設定することが好ましい。圧力検出器は、圧電素子を有していてもよい。

【 0 0 6 1 】

気液分離器 1 0 2 には、弁 1 0 9 が接続していて、弁 1 0 9 が開放した際に、気液分離器 1 0 2 の内部の気体を大気に放出することができる。図示していない圧力調節機構からの信号により、弁 1 0 9 の開閉を制御することが好ましい。

【 0 0 6 2 】

気液分離器 1 0 2 の圧力と反応容器 5 0 の圧力は別々に制御を行う方が好ましい。反応容器 5 0 の圧力は、水熱電気分解において液相を維持できる圧力に設定し、気液分離機 1 0 2 の圧力はフィルター装置 1 1 0 において誘電性粒子を円滑にろ過できる圧力に設定することが好ましい。

【 0 0 6 3 】

例えば、反応容器 5 0 の圧力を調整するため、流路 1 0 3 に圧力センサーを備えた圧力調整機構を別個に設けることが特に好ましい。これにより、バルブ 1 0 8 の一次側まで反応容器 5 0 の圧力が維持されることとなり、反応容器 5 0 の圧力調整機構はバルブ 1 0 8 を制御して行うことができる。

【 0 0 6 4 】

フィルター装置 110 は、液体を濾過することにより、液体中に含まれる導電性粒子 112 を液体から分離する。フィルター装置 110 としては、例えば、フィルタープレスを用いることができる。導電性粒子が除去された排水は、容器 116 に貯蔵される。一方、この導電性粒子 112 は供給装置 130 に供給して、再利用することができる。

【0065】

次に、図 1 の水熱電気分解装置を用いる水熱電気分解方法を説明する。

供給装置 130 が所望量の導電性粒子 138 を供給タンク 61 に供給し、被処理物中の導電性粒子の含有量を調整する。ハロゲン化物ライン 63 等からハロゲン化物イオン源を供給タンク 61 に導入し、その濃度を調整する。攪拌器 61a で被処理物を攪拌し、均一化する。

【0066】

高圧ポンプ 66 を用いて、供給タンク 61 中の被処理物を移送させ、熱交換器 70 で被処理物を予熱し、加熱装置 74 で被処理物を更に加熱し、次いで、被処理物を反応容器 50 に導入する。

【0067】

一方、酸化剤ライン 80 から、酸化剤として作用する圧縮空気を熱交換器 87 で予熱し、反応容器 50 に導入する。

被処理物及び酸化剤が反応容器 50 に導入された後に、電気分解を開始する。即ち、直流電源 94 のスイッチをオンにし、陽極 92 及び陰極として作用する反応容器 50 に直流電流を供給する。高温、高圧下、液相に維持されている被処理物が反応容器 50 を下方から上方に移動する。この際に水熱反応と電気分解とが同時に進行し、被処理物中の還元性物質を酸化分解する。また、強酸イオン及び導電性粒子が含まれているので、直流電流が被処理物中を容易に流れることができる。水熱反応及び電気分解に伴って、熱が発生するので、加熱装置 74 による加熱する温度を適宜、低下させる。

【0068】

反応時間は、被処理物中の還元性物質が酸化分解されるのに十分な時間とする。例えば、1秒～48時間であり、1分～24時間が好ましい。また、反応時間

は、5時間以下が更に好ましく、2時間以下が更に好ましい。反応時間は、反応容器50の体積と被処理物の移動速度により調整する。

【0069】

処理液52は分離装置122に導入され、処理液中の導電性粒子が分離される。分離された導電性粒子が若干の液体とともに、ポンプ126により反応容器50に導入される。

【0070】

一方、分離装置122から排出される処理液はライン101、熱交換器87、ライン102、熱交換器70、弁108を通り、気液分離装置102に導入される。

【0071】

気体は弁109から放出され、液体は弁107からフィルター装置110に導入される。フィルター装置110は導電性粒子を更に除去し、排水を容器116に排出する。

【0072】

なお、本発明に用いる部材の材料、条件等について更に述べる。陽極の表面が、ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、錫若しくはこれらの酸化物又はフェライトを有することが好ましい。例えば、陽極そのものがこれらの物質で構成されていてもよい。あるいは、放電電極の基材の表面がこれらの物質で被覆されていてもよい。

【0073】

ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、錫は、金属元素そのものであってもよいし、酸化物であってもよい。また、これらの金属の合金も好適に用いられる。合金としては、例えば、白金-イリジウム、ルテニウム-錫、ルテニウム-チタンなどが挙げられる。上記した金属等は、耐食性に優れており、陽極として用いる場合に優れた不溶性を示す。実施態様によっては、特に、パラジウム、ルテニウム、白金とイリジウムとの合金を主成分とするものが好ましい。

【0074】

電気分解の際には、陽極の表面の電流密度は、 $0.1 \text{ mA/dm}^2 \sim 500 \text{ A/dm}^2$ であることが好ましい。電流密度が 500 A/dm^2 より高い場合には、陽極の表面が剥離したり、溶出し易くなる。一方、電流密度が 0.1 mA/dm^2 より低い場合には、陽極の面積を大きくする必要があり、装置が大型化する。電流密度は、 $10 \text{ mA/dm}^2 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ であることが更に好ましく、 $100 \text{ mA/dm}^2 \sim 50 \text{ A/dm}^2$ であることが更に好ましい。なお、陽極の新材料が開発された場合などには、陽極の電流密度を更に高くすることもできる。

【0075】

図2～5に、反応容器50の他の実施態様を示す。この実施態様では、一つの反応容器に2以上の反応室が形成され、各々の反応室において、水熱電気分解を行うことができる。

【0076】

図2は、水熱電気分解装置の要部である反応容器1の内部構造を示す長手方向断面図であり、図3は、反応容器の内部構造を示す幅方向断面図である。図4は、図2のBの拡大断面図である。図5は、図3のCの拡大断面図である。なお、図5は、スパーサ43が配置されている部分の断面を示す。

【0077】

反応容器1は、容器下方部2と容器中間部3と容器上方部4とからなる。容器下方部2には、被処理物を導入する導入口21、酸化剤を導入する酸化剤導入口22、及び導入口21から導入された被処理物と酸化剤導入口22から導入された酸化剤とを混合する混合室23が設けられている。容器中間部3には、酸化剤と混合された被処理物を加圧・加熱状態で電気分解する反応室31が設けられている。

【0078】

容器上方部4には、各々の反応室31に対応した電流導入端子42が設けられている。電流導入端子42は、反応容器1と絶縁するための絶縁部材を有することが好ましい。各々の電流導入端子42には、陽極41が設けられており、陽極41は更に反応室31の内部にまで伸びている。

【 0 0 7 9 】

容器下方部 2、容器中間部 3 及び容器上方部 4 は、それぞれ、ガスケット 5 を介して内部を密封して、連結されている。これにより、反応容器 1 全体が耐圧容器となされている。

【 0 0 8 0 】

導入口 2 1 及び酸化剤導入口 2 2 は、それぞれ、容器下方部 2 の下面側の壁部 2 a に一つ設けられている。導入口 2 1 は、供給物ラインに連結されていて、酸化剤導入口 2 2 は酸化剤ラインに連結されている。

【 0 0 8 1 】

混合室 2 3 は、抵抗板 2 4 で仕切られており、内部に攪拌機 2 5 が設置されている。抵抗板 2 4 は、被処理物の流れを乱すことにより混合するものであり、公知のものを特に制限なく用いることができる。また、攪拌機 2 5 は、混合を促進するために用いられるものであり、攪拌羽 2 5 a を有する通常のもので、モーター（図示せず）に連結されている。

【 0 0 8 2 】

容器下方部 2 と容器中間部 3 との連結部分には、混合室 2 3 で酸化剤と混合された被処理物を反応室 3 1 にスムーズに導入するための導入室 6 が設けられている。容器中間部 3 の壁部 3 a は、マイナスライン 3 2 に接続されており、マイナスライン 3 2 は、直流定電流電圧電源のマイナス端子（図示せず）に接続されている。

【 0 0 8 3 】

また、反応室 3 1 を形成する筒状体は、容器中間部 3 の壁部 3 a と導通している。例えば、ステンレス鋼製の容器中間部 3 にステンレス鋼製の筒状体が溶接されていてもよい。これにより、反応室 3 1 の内面 3 1 a 全面が陰極となされている。尚、反応室 3 1 は、容器中間部 3 と一体成形しても良いし、また、別体として成形し嵌め込むなどして一体化しても良い。このように、反応室 3 1 の内面 3 1 a が陰極電極として作用するため、電気分解による腐食が防止される。

【 0 0 8 4 】

陽極 4 1 は、反応室 3 1 の内径よりも径の細い棒状体であり、各反応室 3 1 に

一つずつ挿入されるように所定位置に配置されている。もっとも、陽極は、メッシュ又は網を円筒形状に形成したものでもよいし、軸方向に中空部が形成されている円筒形状であってもよい。

【0085】

本発明では、陽極と陰極との距離が均等であることが好ましい。この距離にばらつきがある場合には、距離が短い部分に局部的に過大な電流が流れ、その部分の陽極の劣化が促進されるからである。本実施態様では、反応室 3 1 の内壁 3 1 a が、円筒形状を有することが好ましい。また、放電電極 4 1 の外周面も円筒形状を有し、放電電極 4 1 の中心軸が反応室 3 1 の内壁 3 1 a の中心軸と実質的に一致することが好ましい。

【0086】

また、陽極 4 1 の先端には、反応室 3 1 の内面と接触しないように絶縁スペーサ 4 3 が設置されている。絶縁スペーサ 4 3 は、放電電極 4 1 の外表面の形状と反応室 3 1 の内面の形状に合致するように形成されていることが好ましい。また、絶縁スペーサ 4 3 には、被処理物が通過するように、貫通孔が形成されていることが好ましい。

【0087】

電流導入端子 4 2 は、プラスライン 4 4 に接続されており、プラスライン 4 4 は別途設置の直流定電流電源のプラス端子（図示せず）に接続されている。すなわち放電電極 4 1 は陽極となる。

【0088】

そして、反応室 3 1 の内面と陽極 4 1 との間にチャンバー 7 が形成されており、チャンバー 7 は、容器中間部 3 と容器上方部 4 との連結部分に形成された排出流路 8 に連通されている。排出流路 8 は、容器中間部 4 の上端側に設けられた、処理終了後の被処理物を反応容器 1 から排出する排出口 3 4 に連通されている。

【0089】

また、各部材の形成材料は、容器中間部 3 及び反応室 3 1 の形成材料として導電性の素材を用いること、及び反応容器全体が耐熱・耐圧性の材料からなる必要がある点を除いて任意である。容器中間部 3 及び反応室 3 1 の形成材料としては

、例えば、ステンレス鋼が用いられる。また、反応室 31 が多層構造を有していて、最も内側の層がステンレス鋼等の導電性材料であり、その他の層がセラミックスであってもよい。

【0090】

【実施例】

以下、本発明を実施例で説明する。しかし、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

実施例 1

図 6 に示すオートクレーブを用いて実験を行った。オートクレーブは、SUS 304 製の容器本体 200 及び蓋 201 から構成され、内容積は 300 ml であった。蓋 201 には排気口 203 が形成され、バルブ 204 を具備する排気管 205 に接続されていた。また、容器は、パージガスを導入するためのガス導入口 212 を具備していた。

【0091】

オートクレーブ内に、円筒形の白金板電極（外径 26.5 mm、高さ 60 mm、有効面積 50 cm^2 、初期乾燥重量 35.525 g）206 を配置した。図 6 では、電極 206 は、網状の部材として描かれているが、本実施例では、網状ではなく、板状になっていた。電極 206 は外部電源 210 の陽極に接続され、また、蓋 201 を外部電源の陰極に接続することにより、容器本体の内壁面を陰極として用いた。

【0092】

まず、酢酸 4,000 mg/L (TOC 濃度 1,600 mg/L)、NaCl 濃度 2 wt% 及び水道水からなる模擬廃液を調整した。一方、二酸化珪素からなる球状粒子（ガラスビーズ）に無電解メッキによって銅を被覆し、導電性粒子を調整した。この導電性粒子では、該導電性粒子の全重量に対して 5 wt% の銅を含む。また、この導電性粒子の平均粒子径が 0.2 mm であった。そして、上記模擬廃液 150 mL に、上記導電性粒子 5 g を添加した。

【0093】

室温において、オートクレーブ内に導電性粒子 5 g を含む上記模擬廃液 150 ml を入れた。次いで、3 MPa 相当のアルゴン圧を圧入し、オートクレーブを密閉した。

ついで、攪拌インペラー 202 によって攪拌しながら、加熱ヒータ 211 によって内容物 220 を 250℃ に昇温した。250℃ 到達した時に、6 A の直流定電流を電極間に通電することを開始し、250℃ において 15 分間 6 A の直流定電流を通電し続けた。このときの平均電圧は 7.50 V であった。15 分経過後に通電を停止して、室温に冷却した。処理液中の前記導電性粒子を沈降させた後、上澄み液を採取して分析した。

この上澄み液は無色、無臭であり、TOC が 30.4 mg/L であった。かくして、TOC 分解率が 98.1 % にも達し、本発明による方法が極めて効果的であることが分かった。

比較例 1

比較例では導電性粒子を模擬廃液に添加しない点を除き、上記実施例と同一の条件において模擬廃液を処理した。250℃ において、6 A の直流電流を電極間に通電したときに、平均電圧は 3.04 V と低かった。処理後液の TOC は 954 mg/L であり、TOC 分解率が 40.3 % に留まった。

このように、被処理液中に導電性粒子が懸濁しているときには、被処理液に流れる電流は増加し、かつ、電極間の電圧は増加する。

【0094】

【発明の効果】

本発明の水熱電気分解方法では、被処理物が導電性粒子を含むので、実質的に電極の表面積が増加する。これによって、本来の陽極及び陰極の表面積を増やさなくても、被処理物に流れる電流を増加することができ、また、本来の電極間の電圧も増加することができる。従って、多量の電力を被処理物に供給することができ、水熱電気分解装置の処理能力並びに処理効率を大幅に向上させることができる。

【0095】

本発明の水熱電気分解装置の一実施態様では、導電性粒子を回収して、再利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明の水熱電気分解装置の一実施態様の説明図である。

【図 2】

図 2 は、水熱電気分解装置の要部である反応容器の内部構造を示す長手方向断面図である。

【図 3】

図 3 は、反応容器の内部構造を示す幅方向断面図である。

【図 4】

図 4 は、図 2 の B の拡大断面図である。

【図 5】

図 5 は、図 3 の C の拡大断面図である。

【図 6】

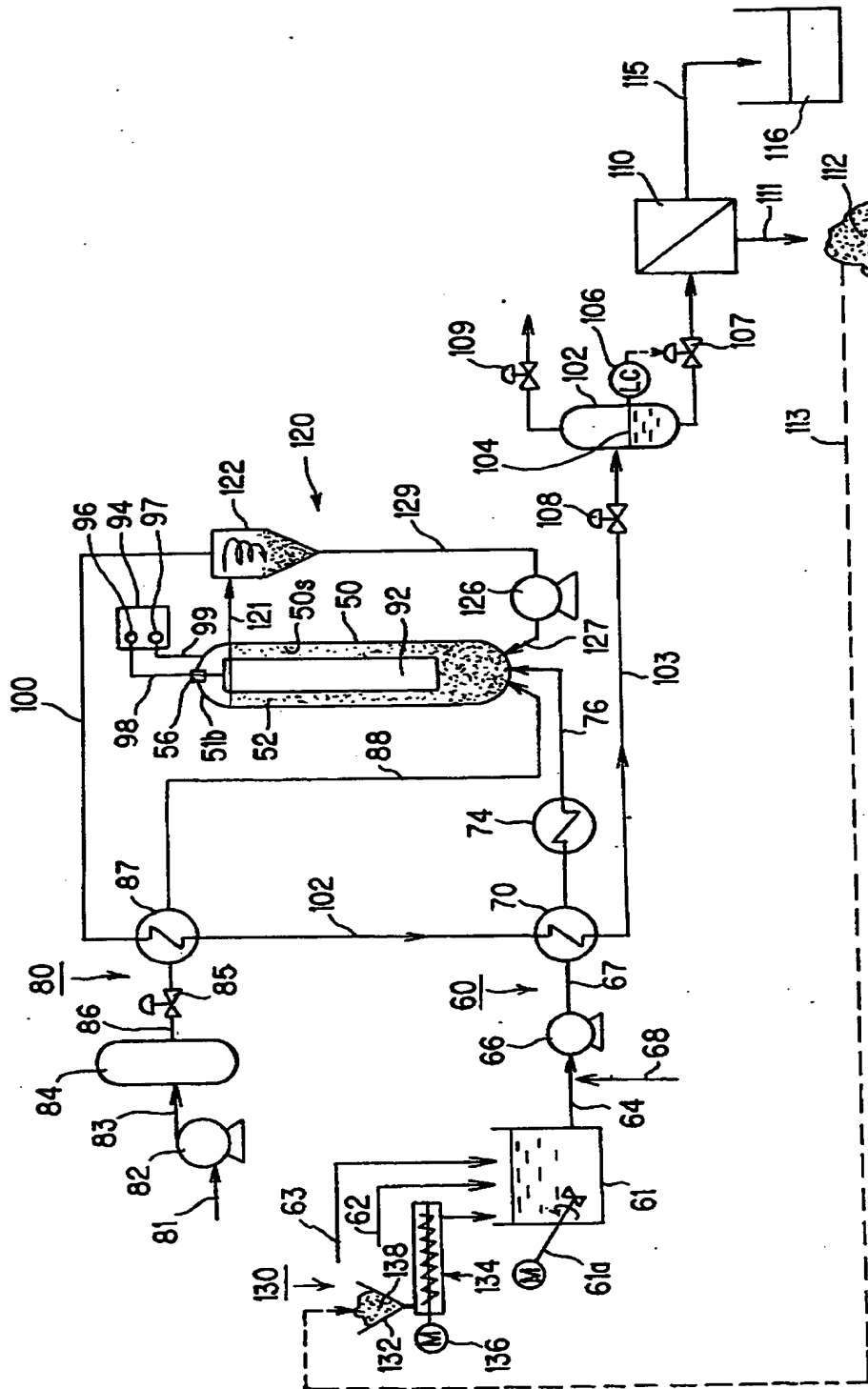
図 6 は、本発明の水熱電気分解装置の他の実施態様の説明図である。

【符号の説明】

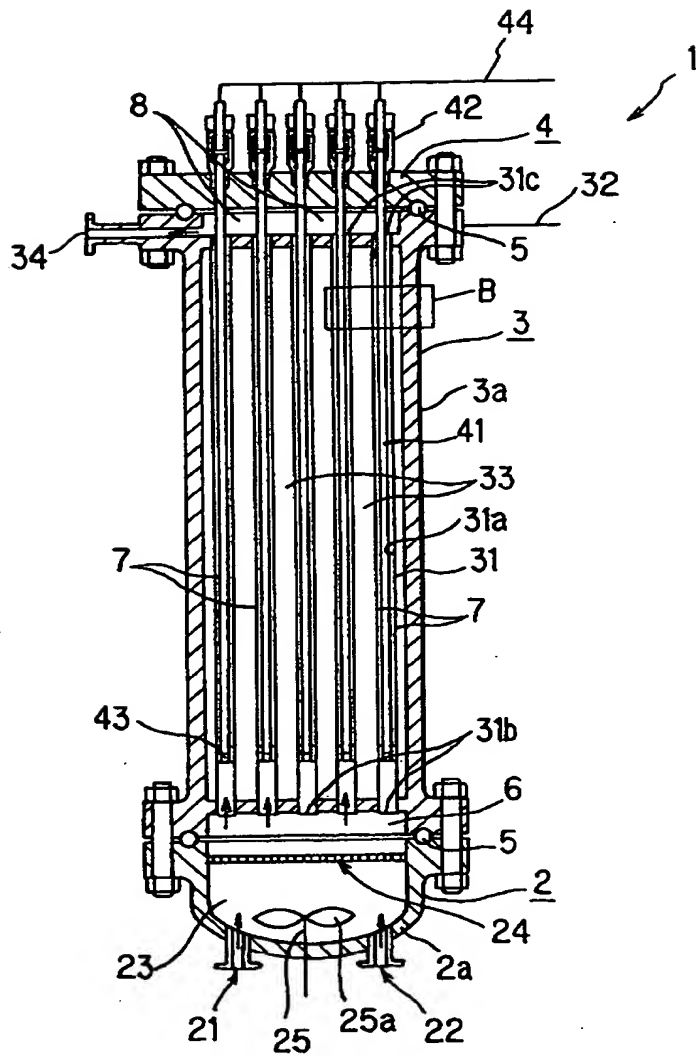
1…反応容器、2…容器下方部、2 a…壁部、2 1…導入口、2 2…酸化剤導入口、2 3…混合室、2 4…抵抗板、2 5…攪拌機、3…容器中間部、3 1…反応室、3 2…マイナスライン、3 4…排出口、4…容器上方部、4 1…放電電極、4 2…電流導入端子、4 3…絶縁スペーサー、5…ガスケット、6…導入室、7…チャンバー、8…排出流路、5 0…反応容器、5 2…処理液、6 0…被処理物ライン、6 1…供給タンク、6 1 a…攪拌器、6 2…排水ライン、6 3…ハロゲン化物ライン、6 4…ライン、6 6…高圧ポンプ、6 8…水道水ライン、7 0…熱交換器、7 4…加熱装置、8 0…酸化剤ライン、8 2…コンプレッサ、8 4…アキュムレーター、8 6…弁、8 7…熱交換器、9 2…陽極、9 4…直流電源、9 6…正極端子、9 7…負極端子、9 8、9 9…ライン、1 0 0…排出ライン、1 0 2…気液分離器、1 0 4…レベル、1 0 6…ライン、弁…1 0 8、1 1 0…フィルター装置、1 1 2…導電性粒子、1 1 6…容器、1 2 0…回収ライン、1 2 2…分離装置、1 2 4…ライン、1 2 6…ポンプ、1 2 7…ライン、1 3 0…供給装置、1 3 2…ホッパ、1 3 4…スクリーフフィーダー、1 3 6…モーター、1 3 8…導電性粒子

【書類名】 図面

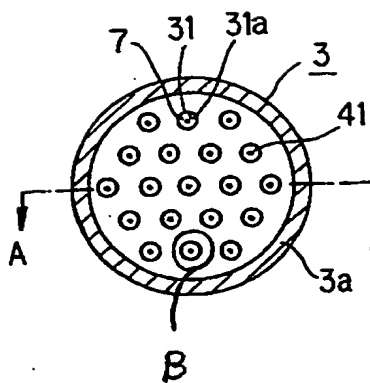
【図 1】



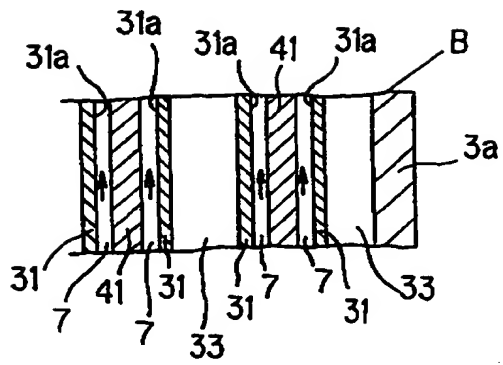
【図 2】



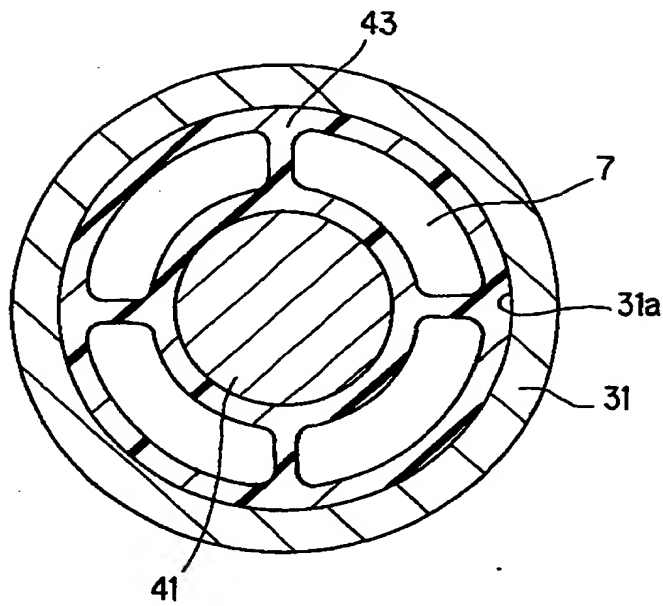
【図 3】



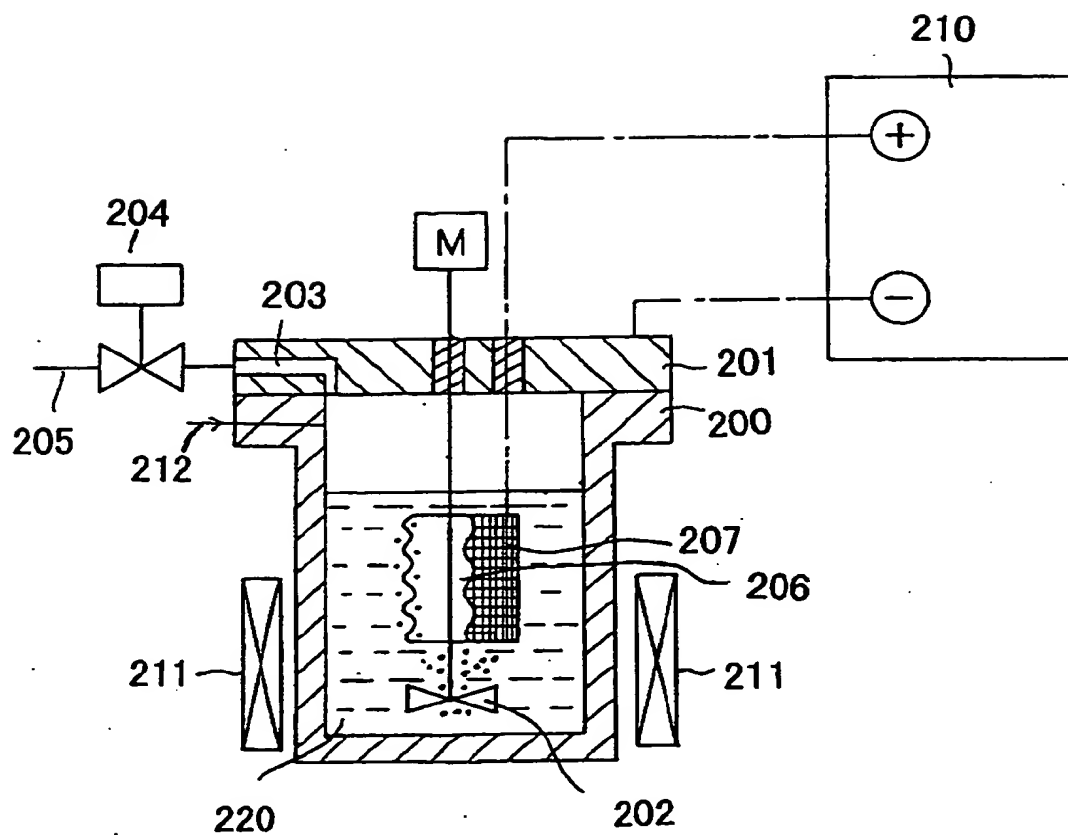
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決課題】 水熱電気分解の際に、被処理物に供給する電力を増加すること。

【解決手段】 水と還元性物質と導電性粒子とを含む被処理物に対して水熱電気分解を行う方法。被処理物に導電性粒子を供給する供給装置を含む水熱電気分解装置。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 2 3 9]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号
氏 名 株式会社荏原製作所

THIS PAGE BLANK (USPTO)